

共鳴 X 線散乱を用いた β - $A_{1/3}V_2O_5$ ($A = \text{Na}, \text{Sr}$) の電荷秩序状態の研究

大和田謙二¹, 藤井保彦², 村上洋一³, 山内徹⁴, 上田寛⁴

¹ 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・X線量子構造研究グループ、
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

² 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門、J-PARC センター、
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

³ 東北大学大学院理学系研究科、〒980-8578 宮城県仙台市青葉区新巻字青葉

⁴ 東京大学物性研究所・物質設計評価施設、〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

ベータブロンズと呼ばれる β - $A_{1/3}V_2O_5$ は A サイトに入る元素の種類によってバナジウム (V) に供給されるキャリア数が増減し、温度、圧力下における物性が大きく変化する事が知られている。 $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ の場合、6 サイトにつき 2 個の電子が、 $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ の場合、6 サイトにつき 2 個の電子が供給される。前者においては、常圧で金属絶縁体(MI)転移を起こし、高圧下では MI 転移が抑制され超伝導転移を起こす[1]。一方後者においては、常圧で同種の MI 転移を起こすものの、高圧下ではその電荷秩序の配列周期に変化が起き、珍しいタイプの「悪魔の階段」的相転移[2,3]を示す。

このような振る舞いの違いの原因はキャリア数の違いによるものと考えられるが、常圧下においては両者共に $b' = 6b(3b)$ の長周期電荷秩序を形成しており、電荷秩序「周期」はキャリアに依存しない事が明らかになっている。それでは、実際の電荷配列はどうなっているだろうか。 $A = \text{Na}$ (Na 系) においてはさまざまな実験手段からその電荷配列モデルが提案されており、最近では中性子、NMR から提案されたモデルが最有力となっている。そのエッセンスは電荷の節 (V^{5+}) が b 軸方向に三周期毎に現れる事にある。一方、 $A = \text{Sr}$ (Sr 系) などの二価イオンを持つ系に関してはまだ配列モデルの提案は無い。よって、今回、Sr 系における電荷配列モデルを提案する事を目的とし共鳴 X 線散乱実験を行った。

我々はまず、共鳴 X 線散乱により共鳴構造が顕著で強度が比較的強い $0\ 10/6\ 0$ 反射のスペクトル形状を計測し、それが中性子、NMR で提案されたモデルで説明できるかどうかを検証した。その結果、NMR、中性子を基本にしたモデルでスペクトル形状を、アジマス角依存性も含めてよく説明することが分かった。次に、Sr 系の電荷配列を考えてみたい。

まず、Na 系と Sr 系ではそのスペクトル形状のアジマス角依存性に顕著な違いが見られた。Na 系が単調な変化だったのに対し、Sr 系ではそのアジマス角依存性は複雑であった。 β - $A_{1/3}V_2O_5$ の基本構造から V には 3 種類のサイトがありしかも V 原子周りの環境は非対称 (いわゆる VO_5 ピラミッド構造に近い) である事が知られている。アジマス角依存性はその環境、特に電荷を持った V サイトの V-O_{頂点} が X 線偏光に対してどのような方向を向いているかを強く反映している。Na 系のアジマス角依存性が単調であったことは Na 系においては 3 種類のサイトに同位相で節がいた事を示している。これはモデルとコンシステントである。一方、Sr 系の場合 Na 系に比べて倍のキャリアを持つ為、一サイトに電荷を集中して置く事が出来ずに 3b を保ったまま各 V サイトで独立に Na 系とは異なる位相関係で電荷配列 (節の位置とか) をしている可能性が大きい。当日は、現在検討中の電荷配列モデルを紹介し議論する予定である。

[1] T. Yamauchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 057002 (2002). [2] T. Yamauchi *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 014437 (2007). [3] H. Ueda *et al.* submitted.